

1/1 WPAT

Title

*Fuel for internal combustion engines contg. ester of lower keto-acid - esp improving octane number in Otto fuels and cetane.*

Patent Data

Patent Family

DE4308053 A1 19940915 DW1994-36 C10L-001/18 5p \* AP: 1993DE-4308053 19930313

WO9421753 A1 19940929 DW1994-39 C10L-001/02 Ger 14p AP: 1994WO-EP00650 19940304 DSNW: BR CA FI JP NO US

DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

DE4308053 C2 19970515 DW1997-24 C10L-001/18 4p AP: 1993DE-4308053 19930313

Priority n° 1993DE-4308053 19930313

Covered countries 22

Publications count 3

Cited patents US4364743; US4647292; US5290325

Abstract

Basic Abstract

DE4308053 A A liq. organically based fuel for internal combustion engines, esp. an Otto or diesel fuel, contains esters of keto-carboxylic acids of formula (I)  $\text{CH}_3\text{-CO-(CH}_2\text{)}_n\text{-COOH}$ ;  $n = 1-3$ , pref. 2.

The fuel contains 1-90 (1-20) vol.% of the ester. The alcohol in the ester is 1-22C and pref. aliphatic, or an ether alcohol, esp. an oligoalkoxyether alcohol, partic. an oligoethoxyether alcohol, pref. with a terminal OH gp.

USE - Use of esters from acids of formula (I) and 1-8C alcohols to improve octane number in Otto fuels, and of esters of (I) and 9-22C alcohols to improve cetane number in diesel fuels is claimed.

ADVANTAGE - The esters are miscible or soluble in almost any ratio with the usual fuels. (Dwg.0/0)

Patentee, Inventor

Patent assignee (SCOV) VEBA OEL AG

Inventor(s) GOTTLIEB K; JUNGBLUTH H; WESSENDORF R

IPC C10L-001/02 C10L-001/18 C10L-001/06 C10L-001/08

Accession Codes

Number 1994-286678 [36]

Sec. No. C1994-130802

Codes

Manual Codes CPI: E10-E04M2 E10-F02C H06-B H06-D04

Derwent Classes E17 H06

Updates Codes

Basic update code 1994-36

Equiv. update code 1994-39; 1997-24



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Off enlegungsschrift**  
⑩ **DE 43 08 053 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C10L 1/18**  
C 10 L 1/06  
C 10 L 1/08

②1 Aktenzeichen: P 43 08 053.7  
②2 Anmeldetag: 13. 3. 93  
④3 Offenlegungstag: 15. 9. 94

DE 43 08 053 A 1

⑦1 Anmelder:  
Veba Oel AG, 45896 Gelsenkirchen, DE

⑦4 Vertreter:  
Lindner, W., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Ass., 4650  
Gelsenkirchen

⑦2 Erfinder:  
Gottlieb, Klaus, Dr., 5804 Herdecke, DE; Jungbluth,  
Hubert, Dr., 4044 Kaarst, DE; Wessendorf, Richard,  
Dr., 4300 Essen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Flüssige Kraftstoffe

⑤7 Die Erfindung betrifft flüssige Kraftstoffe auf organischer  
Basis für Verbrennungsmotoren, vorzugsweise Otto- oder  
Dieselkraftstoffe, die sauerstoffhaltige Extender enthalten.  
Zur Verbesserung der Kraftstoffeigenschaften sind Ester von  
Ketocarbonsäuren der allgemeinen Formel

$\text{CH}_3 - \text{CO} - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$   $n = 1 \text{ bis } 3$   
enthalten.

DE 43 08 053 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft flüssige Kraftstoffe auf organischer Basis für Verbrennungsmotoren, vorzugsweise Otto- oder Dieselmotoren.

- 5 Aus der Fachliteratur, zum Beispiel aus Erdöl, Erdgas, Kohle, 102, Seite 469 (1986), ist bekannt, sauerstoffhaltige Kraftstoffextender einzusetzen, die zum Teil auch oktanzahlverbessernde Wirkung aufweisen. Unter diesen Substanzen finden sich auch Ester niedriger Carbonsäuren, wie Ameisensäure oder Essigsäure.

- US 3 074 787 offenbart, daß die Oktanzahl von verbleitem Ottokraftstoff (Benzin) durch den Zusatz von Ketocarbonsäuren, wie Lävulinsäure oder 4-Ketostearinsäure, erhöht werden kann. Es wird ausdrücklich darauf  
10 hingewiesen, daß diese Oktanzahlerhöhung nur in Gegenwart einer Organobleiverbindung im Benzin festzustellen ist.

Darüber hinaus ist von Nachteil, daß die freien Ketocarbonsäuren nur schwer bzw. nur in sehr geringen Mengen in Kohlenwasserstoffgemischen, wie Otto- oder Dieselmotoren, zu lösen sind.

- Aufgabe der Erfindung ist es, flüssige Kraftstoffe mit gut löslichen sauerstoffhaltigen Extendern bereitzustellen. Darüber hinaus sollen die Eigenschaften der Kraftstoffe verbessert werden.  
15

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch flüssige Kraftstoffe auf organischer Basis für Verbrennungsmotoren, vorzugsweise Otto- oder Dieselmotoren, dadurch gekennzeichnet, daß sie Ester von Ketocarbonsäuren der allgemeinen Formel

- 20  $\text{CH}_3-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$  (I)

mit  $n = 1$  bis 3, vorzugsweise  $n = 2$  enthalten.

- Zu den genannten Estern gehören beispielsweise die sogenannten Acetylacetate ( $n = 1$ ). Bevorzugt sind die Ester der Lävulinsäure ( $n = 2$ ). Deren Ester liefern nicht nur beste anwendungstechnische Ergebnisse als  
25 Kraftstoffkomponente, vielmehr ist die Lävulinsäure auch relativ gut zugänglich. Beispielsweise kann sie relativ einfach aus Mono- und/oder Polysaccharide enthaltenden Materialien hergestellt werden. Aus dem Stand der Technik sind verschiedene Herstellungsverfahren für Lävulinsäure und deren Ester bekannt, z. B. aus DE 36 21 517 A1, US 4 236 021, EP 0 373 082 DD 50 591, US 3 258 481, Tappi 34 (1951), 80.

- Die dem Alkoholrest der Ketocarbonsäureester zugrunde liegenden Alkohole weisen bevorzugt 1 bis 22  
30 C-Atome auf. Wenn es auch prinzipiell keine anderen Beschränkungen bezüglich der Alkohole gibt, so sind doch aliphatische Alkohole bevorzugt. Diese können sowohl cyclisch als auch geradkettig oder verzweigt sein. Bevorzugt sind geradkettige Alkohole. Darüber hinaus kann der Alkoholrest prinzipiell auch weitere, im Kraftstoffgemisch nicht reaktive Substituenten tragen. So liefern beispielsweise aromatische Substituenten bei der Verwendung in Ottokraftstoffen einen eigenen Beitrag zur Erhöhung der Oktanzahl.

- Eine bevorzugte Art von Alkoholen sind Oxoalkohole, die wenigstens eine Sauerstoff(ether)-Brücke aufweisen und deshalb auch als Etheralkohole bezeichnet werden. Unter diesen sind die Oligoalkoxyetheralkohole, also solche mit wiederkehrenden Alkoxyethereinheiten bevorzugt, insbesondere wenn deren Anzahl 2 bis 12 beträgt. Besonders geeignet sind Oligoethoxyetheralkohole.  
35

- Bei mehrwertigen Alkoholen können mehrere OH-Gruppen mit Ketocarbonsäuren (I) zu den entsprechenden  
40 Estern reagieren. Geeignete mehrwertige Alkohole sind z. B. Glykol oder Glycerin.

Vorzugsweise sind die zur Veresterung eingesetzten Alkohole monofunktionelle Alkohole, so daß nach erfolgter Veresterung keine weiteren freien OH-Gruppen vorhanden sind. Alkohole mit terminaler OH-Gruppe, also primäre Alkohole, sind besonders geeignet. Aber auch sekundäre und tertiäre Alkohole liefern gute  
Ergebnisse.

- Überraschenderweise lassen sich die Ester aus (I) über weite Mischungsbereiche als Extender in Kraftstoffen einsetzen. So können sie z. B. bis zu 90% solcher Kraftstoffe ausmachen. Sie sind nahezu in jedem Verhältnis mit  
herkömmlichen Kraftstoffen, wie Otto- oder Dieselmotoren, mischbar bzw. löslich.

- Herkömmliche Kraftstoffe auf organischer Basis können unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Dies ist dem Fachmann aus der einschlägigen Standardliteratur bekannt, z. B. aus K. Owen, Handbook of  
50 Automotive Fuels, publ. 1990 by Soc. Autom. Eng. Meist enthalten die Kraftstoffe eine Kohlenwasserstoffe enthaltende Grundkomponente. Diese kann z. B. jedes bei der Raffination von Kohlenwasserstoffgemischen, wie Erdöl, anfallende Gemisch mit geeignetem Siedeverhalten sein. Die Kraftstoffzusammensetzung ist üblicherweise auch z. B. von der Produktionsstruktur der jeweiligen Raffinerie abhängig. Marktübliche Diesel- und Ottokraftstoffe haben jedoch die Anforderungen der DIN 51 601 bzw. DIN 51 607 zu erfüllen. Der Anteil der  
55 Hauptkomponenten des Kraftstoffs kann in weiten Bereichen variieren. In der folgenden Tabelle sind beispielhaft typische Ottokraftstoffzusammensetzungen mit typischen Variationsbreiten ihrer Hauptkomponenten dargestellt.

60

65

Komponente	Normal (NK)	Super (SK)	Super Plus (SKP)
C9+-Aromaten	5 - 25 %	10 - 35 %	15 - 30 %
Aromaten aus Raffinat	10 - 25 %	0 - 25 %	10 - 55 %
Toluol	0 - 20 %	0 - 20 %	0 - 20 %
FCC-Benzin schwer	0 - 10 %	0 - 30 %	
HC-Benzin leicht	0 - 30 %	0 - 15 %	
Pyrolyse-Benzin leicht	0 - 15 %	0 - 15 %	
Pyrolyse-Benzin schwer	0 - 15 %	0 - 15 %	
Reformat	0 - 5 %	0 - 15 %	0 - 30 %
Oxygenate (z. B. TBA, MeOH, MTBE)	0 - 5 %	0 - 15 %	5 - 15 %
Butan	0 - 15 %	0 - 10 %	0 - 10 %
i-Pentane	0 - 15 %	5 - 20 %	5 - 30 %

FCC: fluid catalytic cracker; HC: hydrocracker; TBA: tert. Butylalkohol; MeOH: Methanol; MTBE: Methyl-tert.-butylether

Auch sogenannte alternative Energieträger, sogenannte Bio-Treibstoffe wie Bio-Diesel, können die Grundlage für die erfindungsgemäßen Kraftstoffe bilden. Als Bio-Diesel wird beispielsweise ein Kraftstoff bezeichnet, der im wesentlichen aus mit Methanol umgeesterten Rapsölen besteht.

Alle vorstehend beschriebenen Kraftstoffe können die Basis für die erfindungsgemäßen Kraftstoffe bilden, der die Ester aus (I) zugesetzt werden. Vorzugsweise sind die Ester zu 1 bis 90% im Kraftstoff enthalten. Ein bevorzugter Gehalt liegt zwischen 1 und 50%. Alle vorstehenden Prozentangaben beziehen sich auf Volumenanteile (VA).

Desweiteren ist bevorzugt, daß neben den vorgenannten Estern auch Ameisensäureester, vorzugsweise solche mit 2 bis 24 C-Atomen, im Kraftstoff enthalten sind. Bei Ottokraftstoffen führt eine solche Zusammensetzung beispielsweise zu hohen Motor-Oktanahlen (MOZ), die teilweise über denen liegen, die sich aus einer rein additiven Berechnung der Einzelkomponenten ergeben. Dies trifft insbesondere dann zu, wenn die Ketocarbonsäureester zu den Ameisensäureestern im Verhältnis der Volumenanteile von 1 : 5 bis 5 : 1, insbesondere von 1 : 3 bis 3 : 1 vorliegen. Bevorzugt liegen beide Ester zu etwa gleichen Volumenanteilen vor. Für Ottokraftstoffe besonders geeignete Ameisensäureester sind Methyl- und Ethylformiat.

Bei Ottokraftstoffen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die den Ketocarbonsäureestern zugrundeliegenden Alkohole 1 bis 8 C-Atome aufweisen. Methanol, Ethanol sowie die Isomeren des Propanols und des Butanols sind bevorzugte Alkohole. Diese Verbindungen eignen sich besonders als Oktanzahlverbesserer für Ottokraftstoffe und werden dementsprechend verwendet.

Ketocarbonsäureester mit einer Alkoholkomponente mit 9 bis 22 C-Atomen werden dagegen vorzugsweise als Cetanzahlverbesserer in Dieseldieselkraftstoffen eingesetzt. Geeignete Alkohole sind insbesondere Lauryl-, Myristyl-, Cetyl-, Stearyl- und Oleylalkohol.

#### Beispiele

Die mit ausgewählten Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Otto-Kraftstoffe gemessenen Werte der Research-Oktanahl (ROZ) und der Motor-Oktanahl (MOZ) sowie die zugehörigen Blendwerte der jeweiligen Ester sind in der nachstehenden Tabelle als Beispiele 1 bis 10 zusammengefaßt. Als Vergleichsbeispiele 1 bis 3 wurden Kraftstoffe mit aus dem Stand der Technik bekannten Komponenten aufgeführt.

Beispiel	Kraftstoffgemische	Meßwerte		Blendwerte	
		ROZ	MOZ	ROZ	MOZ
	Superkraftstoff (SK) 1, unverbleit	96,6	85,0	-	-
	Superkraftstoff 2, unverbleit	97,3	85,0	-	-
	Superkraftstoff 3, unverbleit	97,2	86,4	-	-
	Superkraftstoff 4, unverbleit	97,0	85,3	-	-
	Superkraftstoff Plus (SKP), unverbleit	99,3	88,0	-	-
	Normalkraftstoff (NK), unverbleit	91,3	83,0	-	-
1	SK 3 + 10 % Lävulinsäuremethylester	98,8	87,8	113	100
2	SK 1 + 10 % Lävulinsäureethylester	97,9	87,0	110	105
3	SK 2 + 10 % Lävulinsäureethyl-n-propylester	98,4	86,9	108	99
4	SK 4 + 10 % Lävulinsäureisopropylester	98,3	86,8	110	100
5	SK 4 + 10 % Lävulinsäureisobutylester	98,0	86,6	107	98
6	SK 4 + 10 % Lävulinsäure-sec.-butylester	98,0	86,5	107	98
7	NK + 10 % Lävulinsäuremethylester	92,9	84,6	107	99
8	SK 2 + 10 % Lävulinsäuremethylester / Methylformiat 1 : 1	98,3	86,4	107	99
9	SK 2 + 10 % Lävulinsäuremethylester / Methylformiat 2 : 1	98,3	86,5	107	100
10	SKP + 10 % Lävulinsäuremethylester	100,2	89,0	108	98
<b>Vergleichsbeispiele</b>					
1	SK 2 + 10 % Ethylformiat	98,3	86,3	107	98
2	SK 1 + 10 % Methyl-tert.-butylether	98,4	86,4	115	96
3	SK 1 + 10 % Methylformiat	97,6	86,1	107	96

Die Verhältnis- und %-Angaben beziehen sich auf Volumenanteile (VA).

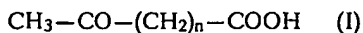
Die Kraftstoffe SK 1—4 (sog. Eurosuper), SKP und NK erfüllen jeweils die DIN 51 607 und sind marktüblich.

Die Werte der Research-Oktanzahl (ROZ) und der Motor-Oktanzahl (MOZ) wurden bestimmt nach DIN 51 756 T.1/2 bzw. nach DIN 51 756 T.1/2.

Anhand der Blendwerte ist unschwer zu erkennen, daß bei den erfindungsgemäßen Beispielen die Ester eine oktanzahlverbessernde Wirkung aufweisen, die mit bekannten Oktanzahlverbesserern vergleichbar ist oder diese z. T. übertrifft. Die Blendwerte der MOZ bei den Beispielen 8 und 9 liegen über denen, die sich bei dieser Kombination von Estern rein rechnerisch ergeben würde.

#### Patentansprüche

1. Flüssige Kraftstoffe auf organischer Basis für Verbrennungsmotoren, vorzugsweise Otto- oder Dieselmotoren, dadurch gekennzeichnet, daß sie Ester von Ketocarbonsäuren der allgemeinen Formel



mit  $n = 1$  bis 3, vorzugsweise  $n = 2$ , enthalten.

2. Kraftstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ester zu 1 bis 90 VA.-%, vorzugsweise 1 bis 50 VA.-%, insbesondere 1 bis 20 VA.-% enthalten sind.

3. Kraftstoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die dem Alkoholrest der Ester aus (I) zugrunde liegenden Alkohole 1 bis 22 C-Atome aufweisen und vorzugsweise aliphatisch sind.

4. Kraftstoffe nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkohole Etheralkohole, insbesondere Oligoalkoxyetheralkohole, vorzugsweise Oligoethoxyetheralkohole sind.

5. Kraftstoffe nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkohole eine vorzugsweise terminale OH-Gruppe aufweisen.
6. Kraftstoffe nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu den Estern aus (I) Ameisensäureester, vorzugsweise mit 2 bis 24 C-Atomen enthalten sind.
7. Kraftstoffe nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Volumenanteile (VA) der Ester aus (I) zu den Ameisensäureestern 1 : 5 bis 5 : 1, insbesondere 1 : 3 bis 3 : 1 beträgt. 5
8. Kraftstoffe nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Ottokraftstoffe handelt und die dem Alkoholrest der Ester aus (I) zugrunde liegenden Alkohole 1 bis 8 C-Atome aufweisen. 10
9. Kraftstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Dieselmotorkraftstoffe handelt und die dem Alkoholrest der Ester aus (I) zugrunde liegenden Alkohole 9 bis 22 C-Atome aufweisen.
10. Verwendung von Estern, herstellbar durch Umsetzung von Säuren der allgemeinen Formel (I) mit  $n = 1$  bis 3, vorzugsweise  $n = 2$  und Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen, als Oktanzahlverbesserer in Ottokraftstoffen. 15
11. Verwendung von Estern, herstellbar durch Umsetzung von Säuren der allgemeinen Formel (I) mit  $n = 1$  bis 3, vorzugsweise  $n = 2$ , und Alkoholen mit 9 bis 22 C-Atomen als Cetanzahlverbesserer in Dieselmotorkraftstoffen. 20

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

